

POLYAMIDE BASED RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2001049117 (A)

Publication date: 2001-02-20

Inventor(s): TAMURA TAKASHI; INOUE HIROFUMI; NAKAMURA JUNICHI; NOGUCHI MASAYUKI; EBATA TSUGIO +

Applicant(s): EMUSU SHOWA DENKO KK +

Classification:

- **international:** *C08K3/34; C08K5/3477; C08K9/04; C08L71/12; C08L77/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L71/00; C08L77/00;* (IPC1-7): C08K3/34; C08K5/3477; C08K9/04; C08L71/12; C08L77/00

- **European:**

Application number: JP19990229485 19990813

Priority number(s): JP19990229485 19990813

Abstract of **JP 2001049117 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamide based resin composition excellent in dimensional stability in water absorbing state by including an intercalation compound of a layered silicate prepared by intercalating a triazine derivative having positive charge, in a polyamide resin and a polyphenylene ether based resin. **SOLUTION:** This polyamide based resin composition comprises 100 pts.wt. of a resin comprising (A) 10-90 wt.% of a polyamide resin and (B) 90-10 wt.% of a polyphenylene ether based resin, and (C) 0.5-30 pts.wt. of an intercalation compound of a layered silicate prepared by intercalating a triazine derivative having one or more positive charged groups. The preferable intercalation compound of silicate prepared by intercalating triazine exhibits cation exchanging capacity of 0.1-10 equivalent to that of a laminar silicate.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-49117
(P2001-49117A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチト* (参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
5/3477		5/3477	
9/04		9/04	
C 0 8 L 71/12		C 0 8 L 71/12	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-229485	(71) 出願人	300059441 株式会社エムス昭和電工 東京都台東区台東4丁目9番3号
(22) 出願日	平成11年8月13日 (1999.8.13)	(72) 発明者	田村 堅志 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内
		(72) 発明者	井上 浩文 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内
		(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 吸水時に寸法安定性に優れるポリアミド系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド樹脂 10～90重量%及び (B) ポリフェニレンエーテル系樹脂 90～10重量%からなる樹脂分 100重量部、ならびに (C) 正電荷を有する基を少なくとも1つ有するトリアジン系化合物誘導体を層間に取り込んでいるトリアジン化層状珪酸塩 0.5～30重量部からなるポリアミド系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアミド樹脂 10～90重量%と、(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂 90～10重量%とからなる樹脂分 100重量部、並びに(C) 正電荷を有するトリアジン系化合物誘導体を層間に有しているトリアジン化層状珪酸塩 0.3～30重量部からなるポリアミド系樹脂組成物。

【請求項2】トリアジン化層状珪酸塩が層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対して0.1～10当量のトリアジン系化合物誘導体を層間に有している請求項1記載のポリアミド系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水時の寸法安定性に優れたポリアミド系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、耐熱性及び機械的強度に優れたエンジニアリングプラスチックとして、各種工業用部品などの広い分野に用いられている。しかし、ポリアミド樹脂は吸水性が高いため吸水による強度低下や成形品の寸法が変化するという欠点がある。

【0003】これを改良する目的で、吸水性の低い熱可塑性樹脂を添加する方法が提案されている。この中でも特に、ポリフェニレンエーテル系樹脂を添加した場合は、流動性、耐熱性、剛性などの優れた樹脂組成物になることが知られている(特開昭56-16525号公報、特開昭59-66452号公報、特開昭56-26913号公報、特開昭63-10656号公報等)。また、特開平2-166157号公報には、さらに層状珪酸塩を添加し耐熱性、耐衝撃性に優れたポリアミド系樹脂組成物が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ポリフェニレンエーテル系樹脂を添加した組成物は、精密部品や大型成形品のように、高い寸法精度を必要とする部品では、吸水時の寸法安定性が十分でない為に、用途が制限される問題を有していた。本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、吸水時の寸法安定性に優れたポリアミド樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂の優れた特性を損なわず、しかも吸水時の寸法安定性が著しく改善されたポリアミド系樹脂組成物について鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド樹脂及びポリフェニレンエーテル系樹脂に正電荷トリアジン系化合物誘導体を層間に導入した層状珪酸塩を含有するポリアミド系樹脂組成物により上記問題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】すなわち、本発明は(A)ポリアミド樹脂 10～90重量%と、(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂 90～10重量%とからなる樹脂分 100重量部、並びに(C)正電荷を有するトリアジン系化合物誘導体を層間に有しているトリアジン化層状珪酸塩 0.3～30重量部からなる吸水時の寸法安定性を改良したポリアミド系樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における(A)ポリアミド樹脂は、一般に酸アミド結合(—CONH—)を繰り返す単位に持つ高分子化合物であり、特に限定されるものではないが、代表例としては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等のラクタムからのポリアミド類、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド46等のジカルボン酸とジアミンからのポリアミド類、ポリアミド6-66、ポリアミド6-610等の共重合ポリアミド類、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6T/6I、ポリアミドMXD6等のテレフタル酸(T)、イソフタル酸(I)等の芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、又は、m-キシリレンジアミン(MXD)等の芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸から選ばれる半芳香族ポリアミド類等が挙げられる。これらのポリアミド樹脂は単独でも、2種類以上を併用してもよい。

【0008】本発明における(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、特に制限されるものではなく、ベンゼン環残基がエーテル結合を介して結ばれた重合体であり加熱溶融できるものである。これらはフェノール類、またはその反応性誘導体を原料として、公知の方法、たとえば酸化カップリング触媒を用いた酸素または酸素含有ガスによる酸化カップリング重合等で製造される。代表的なフェノール類としては、フェノール、o-クレゾール、2,6-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3,6-トリメチルフェノール等のメチルフェノール類等が挙げられ、これらのフェノール類は単独又は2種類以上の組み合わせとして用いてもよい。もっとも一般的なポリフェニレンエーテル系樹脂としてはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、又はこれを主構造とする共重合体が挙げられるが、2種類以上のポリフェニレンエーテル系樹脂を含む混合物も使用することが出来る。また、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂との相溶性を増すために、ポリフェニレンエーテル系樹脂を変性することが好ましい。具体的な例として、ポリアミド樹脂と反応性のある官能基を持った化合物を分子内に組み込むこと、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体等の変性剤をグラフト重合すること等が挙げられる。

【0009】上記(A)～(B)成分を合計した樹脂分に占める(A)成分の組成割合は10～90重量%、より好ましくは30～80重量%の範囲である。(A)成

分の組成割合が10重量%未満では成形加工性が低下し、一方、90重量%を越えると吸水時の寸法変化が大きくなり好ましくない。

【0010】本発明における(C)トリアジン化層状珪酸塩は、層状珪酸塩とトリアジン系化合物誘導体とから得られ、トリアジン系化合物誘導体はトリアジン系化合物とルイス酸化合物を酸・塩基反応させることにより得られる。

【0011】層状珪酸塩は、化学組成・結晶構造など変化に富んでおり、分類・命名には確立されたものがない。ここで言う層状珪酸塩の特徴は層状結晶であって鉱物学上はフィロシリケートに属する。特に二枚の四面体層と一枚の八面体層からなる2:1型フィロシリケートと一枚の四面体層と一枚の八面体層からなる1:1型フィロシリケートがあり、2:1型フィロシリケートの代表的な鉱物としてはスメクタイト、バーミキュライト、マイカ、クロライト類があり、1:1型フィロシリケートにはカオリン、サーペンティン等がある。スメクタイト群には、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ステブンスサイト等があり、バーミキュライト群には、トリオクタヘドラルバーミキュライト、ジオクタヘドラルバーミキュライト等があり、マイカ群には、フロゴパイト、バイオタイト、レピドライト、マスコパイト、パラゴナイト、クロライト、マーガライト、テニオライト、テトラシリシクマイカ等の組成物が挙げられる。これらのフィロシリケートは天然から産出されるもの、又は、水熱法、溶融法、固相法等による合成品であってもよい。

【0012】トリアジン系化合物は、窒素原子3個を含む6員環を有する化合物をいい、好ましくは1, 3, 5-トリアジン系化合物であって、具体的には、メラミン、N-エチレンメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン等のメラミン類、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリス(n-プロピル)イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N, N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等のシアヌル酸類、メラミン類とシアヌル酸類との等モル反応物からなるシアヌル酸メラミン類等が挙げられる。シアヌル酸メラミン類化合物は、例えばメラミンの水溶液とシアヌル酸の水溶液を混合し、約90～100℃の温度で攪拌反応させて得ることができる。

【0013】ルイス酸化合物は、電子対受容体であり、例えば塩酸や硫化水素等の水素酸、硫酸、硝酸、酢酸や燐酸等のオキソ酸、エチルキシントゲン酸等のチオ酸、ハロゲン化アルキル、酸ハロゲン化物等が例示される。

【0014】本発明における正電荷を有するトリアジン系化合物誘導体を得る方法としては、塩基であるトリアジン系化合物を水又はアルコールに溶解させた後、ルイ

ス酸を加え攪拌し、酸・塩基反応させる方法が例示される。ルイス酸の添加量としては、トリアジン系化合物1モルに対して、通常0.01～3モルであり、0.1～2モルがより好ましい。生成したトリアジン系化合物誘導体は、このまま溶液の状態でも使用できるが、取り出して使用しても構わない。また市販品をそのまま、又は水等の溶媒に溶解させて使用することもできる。

【0015】層状珪酸塩とトリアジン系化合物誘導体を混合し、本発明のトリアジン化層状珪酸塩を得る方法については特に制限はない。例えば、層状珪酸塩とトリアジン系化合物誘導体の双方に親和性のある媒体を介して接触させる方法、媒体を使用しないで直接混合接触させる方法等が挙げられる。媒体を介して接触させる方法では、それぞれを溶媒に分散させて均一化させた後、攪拌しながら混合し、溶媒を除去して得る方法が例示される。直接混合させる方法では、双方を同時にボールミルや乳鉢等に入れ共粉碎することにより得る方法が挙げられる。

【0016】トリアジン化層状珪酸塩中のトリアジン系化合物誘導体量は、層状珪酸塩の有する陽イオン交換容量(以下CECという)に対して、0.1～10当量、好ましくは0.3～5当量、より好ましくは0.5～2.0当量の範囲である。有機カチオンであるトリアジン系化合物誘導体の添加量が0.1当量未満になると層間化合物の樹脂組成物への分散が低下し、十分な力学特性と吸水時の寸法安定性を発現することができない。10当量以上になると正電荷有機化合物が無機成分に対して過剰になり、複合化樹脂材料の力学的強度や耐熱性を阻害、また、成形時のモールドデボジットが発生する恐れがあり、好ましくない。

【0017】層状珪酸塩のCECは、層状珪酸塩の種類、産地、組成によってそれぞれ異なるので、予め測定しておく必要がある。CECの測定としては、例えば、カラム浸透法(参照:「粘土ハンドブック」第二版 日本粘土学会編、第576～577項、技法堂出版)や、メチレンブルー吸着法(日本ベントナイト工業会標準試験法、JBAS-107-91)等がある。

【0018】トリアジン化合物系誘導体が層状珪酸塩中に挿入していることの確認は、トリアジン化層状珪酸塩を粉末X線回折(XRD)及び熱重量測定(TG/DTA)することによって推定できる。トリアジン化合物系誘導体を挿入させることによって、底面間隔d(001)は増大し、また、加熱した場合の重量減少からその含有量を知ることができる。

【0019】本発明のポリアミド系樹脂組成物中のトリアジン化層状珪酸塩の添加量は樹脂分100重量部に対して0.3～30重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部の範囲である。添加量が0.1重量部未満では機械的強度及び吸水時の寸法安定性が不十分であり、30重量部を超えると耐衝撃性

の低下と成形加工性が損なわれるので好ましくない。

【0020】また、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂の相溶性をさらに増すために、ポリアミド樹脂との混合時に不飽和カルボン酸と過酸化物を同時に練り込むなどして添加してもよく、耐衝撃性を向上させるために、熱可塑性エラストマーを配合したり、種々の特性改良のための熱可塑性樹脂を配合してもよい。

【0021】さらに、当業界で慣用の添加剤、例えば抗酸化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、補強剤等を本発明の効果を損ねない範囲で添加してもよい。

【0022】本発明の(A)～(C)成分の混合方法は、特に限定されるものではなく、例えばコンティニュアスミキサー、バンバリーミキサー、ロール、単軸押出機、二軸押出機、タンデム型押出機等の熔融混練装置内で樹脂分とトリアジン化層状珪酸塩を熔融混練する等の方法が挙げられる。

【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。寸法変化率は1号ダンベル (ASTM D638) を23℃水中で、七日間浸漬後の寸法変化を測定し、その平均値を％で表した。

【0024】ポリアミド樹脂として、相対粘度(98重量%硫酸中の1重量%ポリマー溶液を温度25℃で測定)が2.7であるポリアミド66(以下「PA-1」という)及び相対粘度が2.7であるポリアミド6(以下「PA-2」という)を用いた。ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(0.6g/dl濃度のクロロホルム溶液の25℃での極限粘度 $[\eta] = 0.47$ (d

l/g))100重量部に対して、0.8重量部の無水マレイン酸と、純度30%のベンゾイルパーオキシドを1.0重量部を、熔融混練して得た変性ポリフェニレンエーテル樹脂(以下「PPE」という)を用いた。

【0025】トリアジン化層状珪酸塩は下記の方法で調製した。

SC-1: 合成ナトリウム四珪素雲母(イオン交換容量; $107 \text{ meq}/100 \text{ g}$ コープケミカル(株)製「ソマシフME-100」)200gを蒸留水4000cc中に混合し、十分に膨潤させた。この分散液を60℃に加熱し60℃のメラミン塩酸塩水溶液を層状珪酸塩のイオン交換容量に対して1.0当量添加して、十分に攪拌し、イオン交換反応を行った。この懸濁液を濾過して、洗浄、濾過を繰り返して、乾燥、粉碎してトリアジン化層状珪酸塩を得た。得られたトリアジン化層状珪酸塩の底面間隔は1.3nm、シアヌル酸誘導体含有量は10重量%であった。

SC-2: 上記と同様の方法で、合成ナトリウム四珪素雲母200g、シアヌル酸(160mmol)、塩酸(160mmol)からトリアジン化層状珪酸塩を調製した。得られたトリアジン化層状珪酸塩の底面間隔は1.3nm、シアヌル酸誘導体含有量は15重量%であった。

【0026】実施例1～6、比較例1～3

表1に示した配合で各成分をブレンドし、二軸押出機にて270℃で熔融混練しペレットを作成した。得られた各ペレットを射出成形機を用いて1号ダンベルを成形し、寸法変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

例	組 成				寸法変化率 (%) 23℃×7日 水中浸漬
	P A		P P E (%)	トリアジン化 層状珪酸塩 (%)	
	種類	量 (%)			
実施例 1	PA-1	6 5	3 5	3	0. 1 7
実施例 2	PA-1	8 0	2 0	3	0. 2 5
実施例 3	PA-1	5 0	5 0	3	0. 0 9
実施例 4	PA-2	6 5	3 5	3	0. 2 2
実施例 5	PA-1	6 5	3 5	1	0. 2 4
実施例 6	PA-1	6 5	3 5	1 0	0. 1 0
比較例 1	PA-1	6 5	3 5	0	0. 3 1
比較例 2	PA-1	6 5	3 5	3 5	成形不可
比較例 3	PA-2	6 5	3 5	0	0. 3 4

【0028】

【発明の効果】本発明のポリアミド系樹脂組成物は、吸水時の寸法安定性に優れるので、精密部品や大型成形品

のように寸法精度を特に必要とする工業用部品に好適に用いられるので有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 純一
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内
(72)発明者 野口 雅之
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72)発明者 江端 亜夫
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内
Fターム(参考) 4J002 CH07X CL01W CL03W CL05W
DJ006 EU186 EU196